



特 許 願

正本

昭和47年9月/4日

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

1 発明の名称

新規な重合体の製造方法

2 発明者

住 所 神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1
氏 名 浅 井 浩 海 (他1名)

3 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
名 称 日本ゼオン株式会社
代 表 者 島 村 道 康

4 添付書類の目録

明 細 書 1 通
願 書 副 本 1 通

5 前記以外の発明者

住 所 神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1
氏 名 夏 梅 伊 男

明 細 書

1 (発明の名称)

新規な重合体の製造方法

2 (特許請求の範囲)

アルカリ金属又はその有機化合物触媒を用いて共役ジオレフィンもしくはそれとビニル芳香族化合物との混合物を重合することによつて得られた末端活性重合体又は共重合体に、(1)アルキレンオキシド又はアルキレンスルフィドを反応せしめ、更に(2)アクリル酸ヘライド又はメタアクリル酸ヘライドを反応せしめることを特徴とする重合体。末端にアクリロイルオキシあるいはメタアクリロイルオキシ基($\text{CH}_2=\text{CHCOO}-$ 基、Rは水素又はメチル)又はアクリロイルチオあるいはメタアクリロイルチオ基($\text{CH}_2=\text{CHCOS}-$ 基、Rは水素又はメチル)を含有する新規な重合体の製造方法。

3 (発明の詳細な説明)

本発明は、アルカリ金属もしくは有機アルカリ金属化合物を触媒として用いアニオン重合によつ

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 49-51358

④公開日 昭49.(1974) 5. 18

②特願昭 47-92315

②出願日 昭47.(1972) 9. 14

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

⑤日本分類

6653 45
7160 45
7160 45

263F116
265H1
265H02

て得られた共役ジオレフィン重合体もしくは共役ジオレフィンとビニル芳香族化合物との共重合体を変成する方法であつて、アクリロイルオキシあるいはメタアクリロイルオキシ基($\text{CH}_2=\text{CHCOO}-$ 基、Rは水素又はメチル)又はアクリロイルチオあるいはメタアクリロイルチオ基($\text{CH}_2=\text{CHCOS}-$ 基、Rは水素又はメチル)を含有する新規な重合体の製造方法に関する。

従来からアルカリ金属化合物を用いるアニオン重合については数多くの研究がなされており、リチウム化合物によつて得られるポリブタジエン、ポリイソブレン及びブタジエン-スチレン共重合体やナトリウム化合物によつて得られるポリブタジエンなどが既に市販されている。アルカリ金属化合物による重合体は、活性な重合体末端を有する点で、所謂テグラー型触媒による重合体とその他の性質を異にしており、その反応性を利用していろいろな変性方法が提案されてきた。例えば、炭酸ガスと反応させて重合体の末端にカルボキシル基を導入する方法(特公昭38-542号)やア

ルキレンオキシドと反応させることによつて末端に水酸基を導入する方法(米国特許3,055,952号)などがその代表的な例である。

本発明の目的は、重合体鎖末端に(メタ)アクリロイルオキシ基又は(メタ)アクリロイルチオ基を含有する実質的にゲルを含まない新規な重合体の製造方法を提供するものであり、この目的は、アルカリ金属又はアルカリ金属の有機化合物を開始剤(触媒)として使用して、共役ジオレフィンあるいはそれとビニル芳香族化合物の混合物を重合することによつて得られた末端活性重合体又は共重合体に、(1)アルキレンオキシド又はアルキレンスルフィドを反応させ、末端活性重合体の活性炭素末端イオンを酸素陰イオン又はイオウ陰イオンに変えた後、更に(2)これにアクリル酸ハライドあるいはメタクリル酸ハライドを反応せしめることによつて達成される。ここで使用される活性重合体は、不活された重合体をアルカリ金属あるいは有機アルカリ金属化合物でメタル化することによつても得られる。

本発明方法に換えて、アニオン重合によつて得

られた活性重合体そのままに、即ち活性重合体の末端に酸素陰イオン又はイオウ陰イオンを形成せしめずに直接(メタ)アクリル酸ハライドを反応させると重合体のほぼ全量が溶剤(例えばテトラヒドロフラン、トルエン、ベンゼン)に不溶のゲル状重合体に変化する。

本発明において使用される触媒は一般のアニオン重合に用いられている公知のものであつて、アルカリ金属またはアルカリ金属の有機化合物である。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウムのいずれをも使用できるが、リチウムまたはナトリウムがより一般に使用される。また、アルカリ金属の有機化合物は一般式 MOR (式中、 R は脂肪族、脂環族または芳香族残基であり、 M はアルカリ金属原子であり、 α は1~4の整数である)で表わされるものであつて、有機リチウム化合物または有機ナトリウム化合物が通常使用される。しかし、これらに限定されることはなく、例えばリチウムジアルキルアミドのような化合物を使用すること

もできる。

この触媒によつて製造される重合体は、共役ジオレフィンの重合体もしくは共重合体であり、単量体としてブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエンの如き炭素数4~6個を有する共役ジオレフィン及びスチレン、 α -メチルスチレンの如きビニル置換芳香族化合物が使用される。

共役ジオレフィンを共重合する場合には、単量体の比率を適当に選択すればよく、共役ジオレフィンとビニル置換芳香族化合物とを共重合する場合には、後者の比率が50重量%以下で用いられるのが通常である。また、共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体のいずれでもよく、共役ジオレフィン単独重合体でもミクロ構造の異なるブロック共重合体とすることができる。このようにして得られる重合体は、例えば分子量500程度の液状重合体から分子量100,000以上の高分子量重合体までを包含するが、末端反応性を利用するためには分子量2,000以下の重合体が好ましい。

重合は、ベンゼン、ヘキサン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどの活性アニオン末端を破壊しない公知の溶媒を用いて、-80~-150℃、好ましくは-20~-80℃の温度範囲で実施される。触媒(開始剤)の使用量は、所望する重合体の分子量によつて適宜選択することができ、単量体のモル数とアルカリ金属の原子数との比によつて決定される。

生成した重合体とアルキレンオキシドまたはアルキレンスルフィドとの反応(1)並びにアクリル酸ハライド又はメタアクリル酸ハライドとの反応(2)は、重合溶媒に使用される媒体中で、-80~-150℃の温度で実施される。

本発明方法の(1)の反応に於いて用いられるアルキレンオキシドの例としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブタジエンモノオキシド、ブテンオキシド、シクロヘキセンオキシド、ビニルシクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、アリルグリシジルエーテルなどの如き炭素原子数2~20個を有する化合物を挙げられるが、特に

発明方法に従つて(メタ)アクリロイルオキシ基又は(メタ)アクリロイルチオ基を導入してもよい。

これらに制限されることはない。しかし、エビクロヒドリンやエビブロムヒドリンの如きヘログン原子を含有するアルキレンオキシドを使用すると重合体の末端が一部しか酸素陰イオンを形成せず、好ましくない。また、アルキレンスルフィドの例としては、エチレンスルフィド、プロピレンスルフィド、ブタジエンモノスルフィドなど、前記アルキレンオキシドに対応する化合物が挙げられる。

これらのアルキレンオキシド又はアルキレンスルフィドは、重合体活性末端に対し、その一部あるいは全部を酸素又はイオウ陰イオンにするのに必要な量で充分であるが、これらの量が少ない場合には、重合体鎖末端炭素アニオンが残り、(メタ)アクリル酸ヘライドの添加反応でゲル化が起るので、アルキレンオキシド又はアルキレンスルフィドはリビング末端アニオン濃度と同量かそれ以上使用することが好ましい。場合によつては、更に大量に用いアルキレンオキシド又はアルキレンスルフィドのブロック連鎖をつくり、これに本

本発明方法の他の反応に於いて用いられるアクリル酸ヘライド又はメタアクリル酸ヘライドとしては、アクリル酸クロリド、メタアクリル酸クロリド、アクリル酸ブロマイド、メタアクリル酸ブロマイド等が挙げられる。アクリル酸やメタアクリル酸では本発明の目的は達成されない。これらのアクリル酸ヘライド或いはメタアクリル酸ヘライドは、酸素又はイオウ陰イオン活性末端に対し、その一部あるいは全部を反応させるに必要な量で使用されるが、上記活性末端の濃度(これは、鎖末端炭素アニオンがアルキレンオキシド、アルキレンスルフィドと容易に反応して末端酸素又はイオウアニオンを与えるので活性炭素アニオン濃度に等しい)と同量添加するのが好ましく、それ以上使用することは経済的でない。

このようにして得られた重合体は、重合体鎖末端に(メタ)アクリロイルオキシ基又は(メタ)

アクリロイルチオ基を有するため、例えば弾性体、塗料、樹脂改質剤、ワニス、ラッカー、熱硬化性樹脂等広範囲な用途に使用し得るものである。

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

実施例 1

予め完全に脱気乾燥した後窒素を満したガラス製反応容器(100cc容量)に、 α -ヘキサン3.4g及び1.3ブタジエン6gを導入し、イソブレン二量体のニリチウム化合物(以下、ジリチオイソブレンダイマーと呼ぶ)の0.5モル/l ベンゼン溶液3ccを添加し、50℃で1時間重合反応を行つた。反応は完結し、淡黄色の粘状物を生成する。この系にエチレンオキシドの20重量% α -ヘキサン溶液10ccを添加した。ポリマーの両末端の会合の為に系全体は直ちにゲル状になる。この系にアクリル酸クロリドの0.5モル/l ベンゼン溶液を室温にて6cc添加した。ゲル状物質は徐々に消滅するとともに乳濁し低粘度の溶液とな

る。この反応系をメタノールに投入し凝固洗浄後減圧下で室温にて乾燥した。得られた重合体は数平均分子量4800であり室温で液状であつた。又ベンゼン、トルエン、テトラヒドロフランに可溶である。この重合体の赤外スペクトル測定の結果 1740cm^{-1} にエステル結合の $\nu_{\text{C=O}}$ に基づく吸収が観測された。この重合体をXO8で加水分解して求めたケン化価は、217であり、これは予想される理論値の93%に当る。

実施例 2

予め完全に脱気乾燥した後窒素を満したガラス製反応容器(100cc容量)にベンゼン5.4g及びイソブレン6gを導入し、ジリチオイソブレンダイマーの0.5モル/l ベンゼン溶液3ccを添加し、50℃で1時間重合反応を行つた。反応は完結し、淡黄色の粘状物を生成する。この系にエチレンスルフィドの20重量% α -ヘキサン溶液1.5ccを添加した。系全体が直ちにゲル状になる。この系にメタアクリル酸クロリドの0.5モルベン

REST AVAILABLE COPY

特開 昭49-51388(4)

ゼン溶液を室温にて6 ml添加した。ゲル状物質は徐々に消滅するとともに乳濁し低粘度の溶液となる。この反応系をメタノールに投入し凝固洗浄後減圧下で室温にて乾燥した。得られた重合体は数平均分子量は5100であり、室温で液状であつた。又ベンゼン、トルエン、テトラヒドロフランに可溶である。この重合体の赤外スペクトルの測定の結果 1690 cm^{-1} に $\text{C}=\text{O}$ 結合に基づく吸収が観測された。この重合体を KOH で加水分解して求めたケン化価は、19.1であり、これは予想される理論値の87%に当る。

実施例 3

予め完全に脱気乾燥した後、窒素を満したガラス製反応容器(100 ml容量)に α -ヘキサン3.4 g、1.3ブタジエン4.5 g及びスチレン1.5 gを導入し、ジリチオイソブレンダイマーの0.5モル/l ベンゼン溶液2 mlを添加し、50℃で1.5時間重合反応を行つた。反応は完結し橙色の溶液になる。この系にエチレンオキシドの20重量%

α -ヘキサン溶液0.7 mlを添加した。系全体が直ちにゲル状になる。この系にアクリル酸クロリドの0.5モル/l ベンゼン溶液を室温にて4 ml添加した。ゲル状物質は徐々に消滅するとともに乳濁し低粘度の溶液となる。この反応系をメタノールに投入し凝固洗浄後減圧下で室温にて乾燥した。得られた重合体は室温で液状でありベンゼン、トルエン、テトラヒドロフランに可溶である。数平均分子量は6950であつた。この重合体の赤外スペクトルの測定の結果 1740 cm^{-1} にエステル結合の $\text{C}=\text{O}$ に基づく吸収が観測された。この重合体を KOH で加水分解して求めたケン化価は14.9であり、これは予想される理論値の92.5%に当る。

対比例 1

予め完全に脱気乾燥した後、窒素を満したガラス製反応容器(100 ml容量)に、 α -ヘキサン3.4 g及び1.3-ブタジエン6 gを入れ、ジリチオイソブレンダイマーの0.5モル/l ベンゼン溶液5 mlを添加し50℃で1時間重合反応を行つた。

反応は完結し黄白色の溶液を与える。室温にてこの系にアクリル酸クロリドの0.5モル/l ベンゼン溶液を6 ml添加し激しく振とうした。

直ちに反応し、白色のゲルが生成し全体が一塊となり沈殿してくる。このゲル物質は通常の合成ゴムのイオウ加硫物の様であり熱ベンゼン、熱トルエン、熱テトラヒドロフランに不溶である。

特許出願人 日本ゼオン株式会社

特許法第17条の2による補正の掲載
昭和47年特許願第 92315 号(特開昭
49-51388 号 昭和49年5月18日
発行公開特許公報 49-514 号掲載)につ
いては特許法第17条の2による補正があったので
下記の通り掲載する。

手 続 補 正 書 (白紙)

昭和54年 5 月 10 日

特許庁長官 熊谷善二 殿

1. 事件の表示 特願昭 47 - 92315 号
2. 発明の名称

新規な集合体の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号

名 称

ニフボシ 日本ゼオン株式会社

代表者

シマ ムラ ミチ ヤス 島 村 道 康

4. 補正により増加する発明の数

5. 補正の対象

~~明細書の特許請求の範囲の欄~~

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

オキ夏下からオワ付 「M₁R」を「M₂R」と
訂正する。

Int.Cl.

日本分類

26(3)F116

BEST AVAILABLE COPY